

Rec'd PCT/PTO 09 JUL 2004

CT/JP03/00450

BEST AVAILABLE COPY 日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.03.03

10/501023

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 1月21日

REC'D 25 APR 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-011265

[ST.10/C]:

[JP2002-011265]

出願人
Applicant(s):

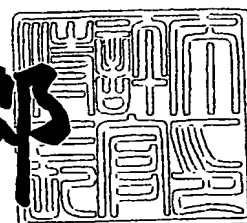
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024079

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4203

【提出日】 平成14年 1月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 21/00
B01D 15/00
C08F 20/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
高機能性樹脂事業開発部研究室

【氏名】 北野 健一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
高機能性樹脂事業開発部研究室

【氏名】 中川 佳樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
高機能性樹脂事業開発部研究室

【氏名】 大野 重樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
高機能性樹脂事業開発部研究室

【氏名】 竹田 正直

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
高機能性樹脂事業開発部研究室

【氏名】 藤田 直

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-307

【氏名】 廣田 明久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-5-35-407

【氏名】 萩森 茂

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市御立中2丁目12-25-6

【氏名】 古川 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビニル系重合体の脱ハロゲン化方法、ビニル系重合体及び硬化性組成

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を120℃以上250℃以下の温度とすることを特徴とする脱ハロゲン化方法。

【請求項2】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を140℃以上250℃以下の温度とすることを特徴とする脱ハロゲン化方法。

【請求項3】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を170℃以上250℃以下の温度とすることを特徴とする脱ハロゲン化方法。

【請求項4】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を190℃以上250℃以下の温度とすることを特徴とする脱ハロゲン化方法。

【請求項5】 分子内環化反応をおこなうことを特徴とする、原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体の脱ハロゲン化方法。

【請求項6】 分子内環化反応によりラクトン環を形成することを特徴とする請求項1から5いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項7】 ビニル系重合体から有機ハロゲン化物を脱離させることを特徴とする請求項1から6いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項8】 オキシアニオン化合物を用いないことを特徴とする請求項1から7いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項9】 オキシアニオン化合物以外の塩基性化合物の存在下でおこなうことを特徴とする請求項1から8いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項10】 無機塩基の存在下でおこなうことを特徴とする請求項1から9いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

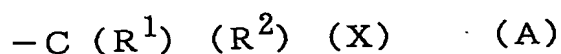
【請求項11】 無機系吸着剤の存在下でおこなうことを特徴とする請求項1か

ら10いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項12】 無機系吸着剤がハイドロタルサイト系化合物又は酸化マグネシウム系化合物である請求項11記載の脱ハロゲン化方法。

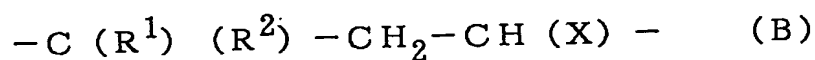
【請求項13】 減圧下でおこなうことを特徴とする請求項1から12いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項14】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、末端に一般式(A)で表される基を有するものである請求項1から13いずれか記載の脱ハロゲン化方法。



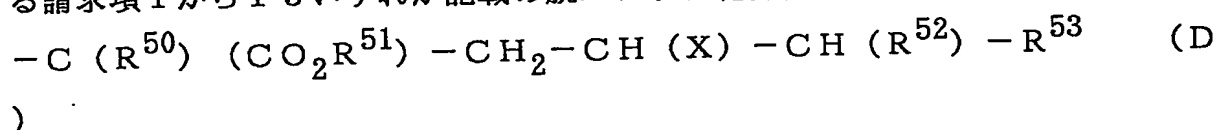
(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

【請求項15】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(B)で表される基を有するものである請求項1から14いずれか記載の脱ハロゲン化方法。



(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

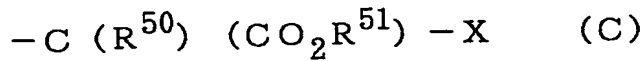
【請求項16】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(D)で表される基を有するものである請求項1から15いずれか記載の脱ハロゲン化方法。



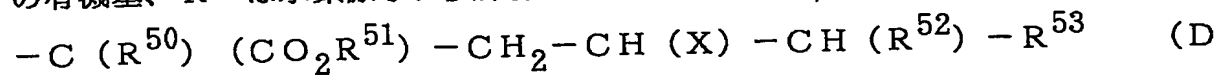
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項17】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体の混合物であって、混合物中の〔一般式(C)で表される基のモル数〕／〔一般式(D)で表される

基のモル数] が、0.01以上0.2以下であることを特徴とする請求項1から16いずれか記載の脱ハロゲン化方法。



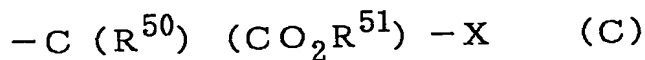
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)



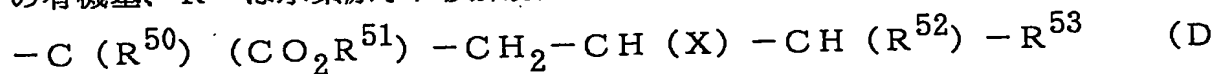
)

(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項18】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体の混合物であって、混合物中の[一般式(C)で表される基のモル数] / [一般式(D)で表される基のモル数] が、0.01以上0.1以下であることを特徴とする請求項1から16いずれか記載の脱ハロゲン化方法。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)

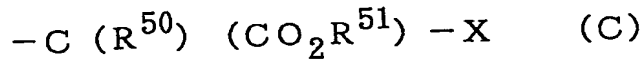


)

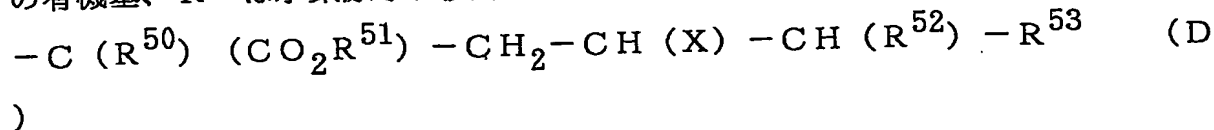
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項19】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体の混合物であって、混合物中の[一般式(C)で表される基のモル数] / [一般式(D)で表される基のモル数] が、0.01以上0.05以下であることを特徴とする請求項1か

ら 16 いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

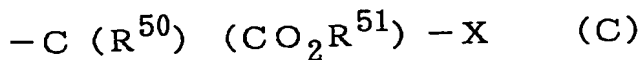


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)

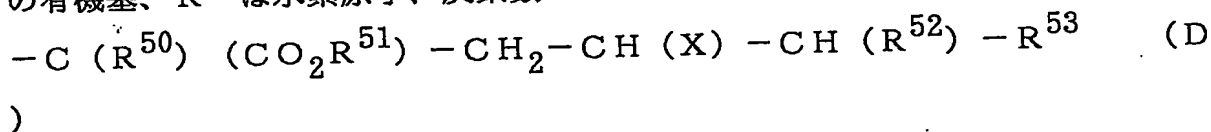


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項20】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体の混合物であって、混合物1kg中の一般式(C)で表される基の含有量が0.1mmol以上10mmol以下であることを特徴とする請求項1から16いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

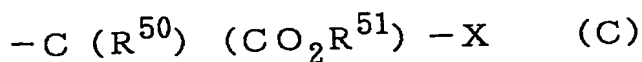


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)

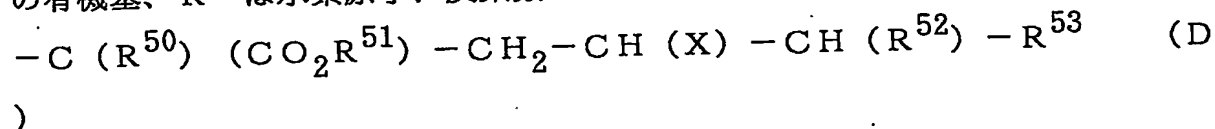


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項21】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体の混合物であって、混合物1kg中の一般式(C)で表される基の含有量が0.1mmol以上5.0mmol以下であることを特徴とする請求項1から16いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

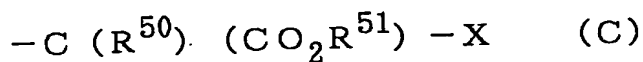


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)

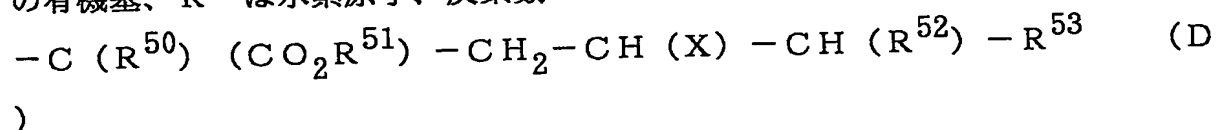


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項22】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体が、一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体の混合物であって、混合物1kg中の一般式(C)で表される基の含有量が0.1mmol以上3.0mmol以下であることを特徴とする請求項1から16いずれか記載の脱ハロゲン化方法。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)



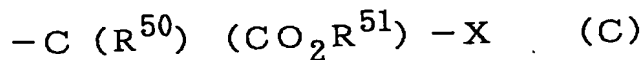
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項23】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造される末端にハロゲンを有するビニル系重合体と、分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基含有化合物を反応させることを特徴とする請求項1から22いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

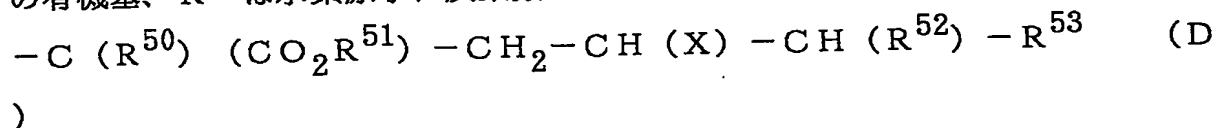
【請求項24】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造される末端にハロゲンを有するビニル系重合体と、分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより、末端の構造をγ-ハロカルボン酸構

造、 γ -ハロカルボン酸塩構造又は γ -ハロエステル構造に変換することを特徴とする請求項1から23いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項25】 ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造される末端に一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と、分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより、末端を一般式(D)で表される基を有に変換することを特徴とする請求項1から24いずれか記載の脱ハロゲン化方法。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1~10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1~20の有機基又はアルカリ金属原子)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1~10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1~20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項26】 エチレン性不飽和基を含有する化合物が非共役ジエンであることを特徴とする請求項23から25いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項27】 ハロゲンが塩素、臭素又はヨウ素であることを特徴とする請求項1から26いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項28】 ハロゲン含有ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1から27いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項29】 ハロゲン含有ビニル系重合体が分子内に1個以上のエチレン性不飽和基又は1個以上の水酸基を有するものであることを特徴とする請求項1から28いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項30】 ハロゲン含有ビニル系重合体の数平均分子量が1000以上10000以下であることを特徴とする請求項1から29いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項31】 ハロゲン含有ビニル系重合体の数平均分子量が5000以上50000以下であることを特徴とする請求項1から30いずれか記載の脱ハロゲ

ン化方法。

【請求項32】 ハロゲン含有ビニル系重合体の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05以上1.50以下であることを特徴とする請求項1から31いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

【請求項33】 請求項1から32のいずれか一項に記載の脱ハロゲン化方法により得られるビニル系重合体。

【請求項34】 ビニル系重合体1kg中のハロゲン原子の量が1000mg以下である請求項33記載のビニル系重合体。

【請求項35】 ビニル系重合体1kg中のハロゲン原子の量が500mg以下である請求項33記載のビニル系重合体。

【請求項36】 ビニル系重合体1kg中のハロゲン原子の量が100mg以下である請求項33記載のビニル系重合体。

【請求項37】 数平均分子量が1000以上100000以下であることを特徴とする請求項33から36いずれか記載のビニル系重合体。

【請求項38】 数平均分子量が5000以上50000以下であることを特徴とする請求項33から36いずれか記載のビニル系重合体。

【請求項39】 分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05以上1.50以下であることを特徴とする請求項33から38いずれか記載のビニル系重合体。

【請求項40】 分子内にエチレン性不飽和基を有することを特徴とする請求項33から39いずれか記載のビニル系重合体。

【請求項41】 請求項33から40のいずれか一項に記載のビニル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性硬化性組成物。

【請求項42】 請求項40に記載のビニル系重合体のエチレン性不飽和基にヒドロシリル基含有化合物を反応させることにより得られる分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

【請求項43】 数平均分子量が1000以上100000以下であることを特徴とする請求項42に記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

【請求項44】 数平均分子量が5000以上50000以下であることを特徴

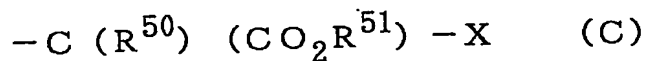
とする請求項 4 2 に記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

【請求項 4 5】 分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が 1.05 以上 1.50 以下であることを特徴とする請求項 4 2 から 4 4 記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

【請求項 4 6】 貯蔵安定性が改善された請求項 4 2 から 4 5 記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体。

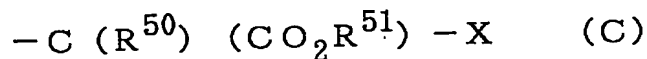
【請求項 4 7】 請求項 4 2 から 4 6 のいずれか 1 項に記載の分子内にシリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

【請求項 4 8】 原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量することを特徴とする、ビニル系重合体 1 分子あたりに存在する一般式 (C) で表される基の個数の定量方法。



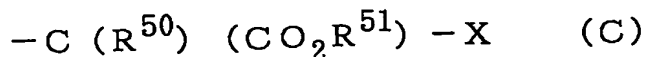
（式中、X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数 1～10 の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数 1～20 の有機基又はアルカリ金属原子）

【請求項 4 9】 原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量することを特徴とする、ビニル系重合体単位重量あたりに存在する一般式 (C) で表される基の量の定量方法。



（式中、X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数 1～10 の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数 1～20 の有機基又はアルカリ金属原子）

【請求項 5 0】 一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体の混合物中の一般式 (C) で表される基を定量することを特徴とする請求項 4 8 又は 4 9 記載の定量方法。



（式中、X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数 1～10

の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)
 $-C(R^{50})(CO_2R^{51})-CH_2-CH(X)-CH(R^{52})-R^{53}$ (D
)

(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10
 の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52}
 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

【請求項51】 2種以上の分析機器を併用することを特徴とする請求項48か
 ら50に記載の一般式(C)で表される基の量の定量方法。

【請求項52】 核磁気共鳴分光法(NMR法)とゲルパーミエーションクロマ
 トグラフィー(GPC法)を併用することを特徴とする請求項48から51に記
 載の一般式(C)で表される基の定量方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体の脱ハロ
 ゲン化方法、脱ハロゲン化されたビニル系重合体、硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

精密重合の一つであるリビング重合は分子量・分子量分布の制御等が可能であ
 り、末端官能性ポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等の様々な機能
 性材料を製造するために利用される。リビング重合の一つである原子移動ラジカ
 ル重合はビニル系モノマーの選択性が広くかつ温和な条件で重合可能であること
 から特に利用価値が高い。例えば原子移動ラジカル重合の一例として、有機ハロ
 ゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、1
 0族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする重合系が挙げら
 れる(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28
 , 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)

。これらの重合法により製造されるビニル系重合体は重合体末端にハロゲンを有することを特徴とする。

【0003】

ハロゲン含有ビニル系重合体は様々な機能性材料の製造中間体等として利用されるが、重合体に残存するハロゲンが問題となる場合がある。例えば、(1) ハロゲンに由来する遊離酸による製品の品質、製造設備等へ悪影響、(2) 炭素-ハロゲン結合の熱的な解離によるラジカル発生を起因とする分子量・分子量分布の増大、等が起こる。従って原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体のハロゲンを何らかの方法でビニル系重合体中から除去することが必要である。

【0004】

一方、反応性官能基を分子内に複数個有するビニル系重合体は適当な架橋剤を用いて架橋させることにより硬化物を与える。特に末端に選択的に反応性官能基を有するビニル系重合体は架橋点間分子量が大きく、ゴム弾性に優れた硬化物を与えるため、各種材料に使用される。原子移動ラジカル重合により末端にハロゲンを有するビニル系重合体を製造し、末端ハロゲンの反応性を利用して反応性官能基をビニル系重合体の末端に導入することができる(特開平11-080250号公報、特開平11-005815号公報、特開平09-272715号公報、特開2000-38404号公報、特開2000-44626号公報、特開2000-128924号公報等)。

【0005】

反応性官能基を有する処理剤によりハロゲンを置換して官能基導入を行う方法(特開平11-080250号公報、特開平11-005815号公報、特開平09-272715号公報、特開2000-38404号公報等、特開2000-128924号公報)は、官能基導入とハロゲン処理を同時に実施することができるが、処理剤が限定されるとともに処理剤の除去工程が新たに必要である。

【0006】

反応性官能基を併せ持つエチレン性不飽和基含有化合物をハロゲン末端に反応させる方法(特開2000-44626号公報)は簡便に官能基を導入すること

ができるという利点はあるものの、重合体中にハロゲンが残存する。本発明者らはハロゲンの処理方法としてオキシアニオン化合物による処理法（特開 2 0 0 0 - 3 4 4 8 3 1 号公報）を開発した。該発明によれば、ビニル系重合体末端のハロゲンを容易に処理することができる。しかし、該発明を利用して製造されるシリル基を有するビニル系重合体は長期貯蔵安定性が悪く、長期貯蔵安定性を改善するためにはハロゲン処理後に大量の吸着剤で精製する必要があることが判明した。

【0007】

原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体のハロゲン処理法として特定の処理剤による重合系中での付加・脱離反応を利用した方法（W O 9 9 / 5 4 3 6 5 号公報）が開示されているが、処理剤が限定されるため、官能基導入が容易でない。また、脱離により遊離酸が発生する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明はこれらの課題を解決し、経済的かつ効率的な方法でのビニル系重合体の脱ハロゲン化方法および脱ハロゲン化されたビニル系重合体を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体を 1 2 0 ° C 以上 2 5 0 ° C 以下の温度とすることを特徴とする脱ハロゲン化方法に関する。

また本発明は、分子内環化反応によりラクトン環を形成することを特徴とする脱ハロゲン化方法に関する。

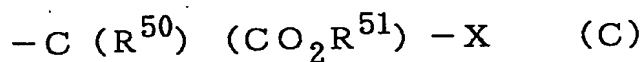
また本発明は、ビニル系重合体から有機ハロゲン化物を脱離させることを特徴とする脱ハロゲン化方法に関する。

また本発明は、無機塩基又は無機吸着剤（ハイドロタルサイト系化合物、酸化マグネシウム系化合物等）の存在下でおこなうことを特徴とする請求項 1 から 9 いずれか記載の脱ハロゲン化方法。

また本発明は、前記処理方法によりハロゲン化されたビニル系重合体に関する。

【0010】

また本発明は、原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基のハロゲンを、分析機器で検出可能な基を有するカルボン酸塩により置換した後、上記検出可能な基を分析機器で定量することを特徴とする、ビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基の個数の定量方法に関する。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲンを有するビニル系重合体（以下、ハロゲン含有ビニル系重合体という）の脱ハロゲン化方法である。まず始めに原子移動ラジカル重合について詳述する。

【0012】

本発明における原子移動ラジカル重合とは、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法である。原子移動ラジカル重合は分子量・分子量分布の制御が可能であり、重合末端にハロゲンを導入することも可能であることから、ハロゲン含有ビニル系重合体の製造方法に最も適している。原子移動ラジカル重合について具体的に説明する。

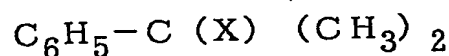
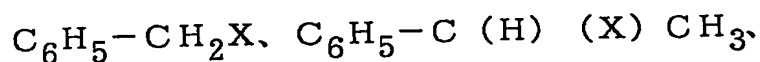
【0013】

原子移動ラジカル重合は例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報

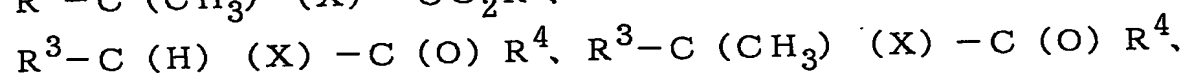
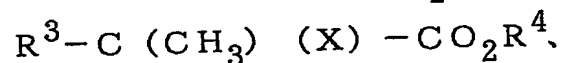
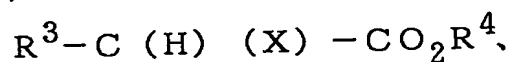
、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0014】

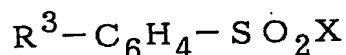
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

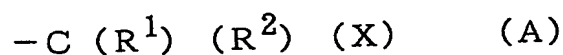


(上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0015】

有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式(A)で表される基を末端に有するビニル系重合体を得られる。



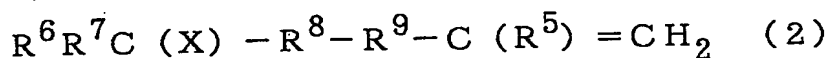
(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を

開始しない特定の反応性官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の反応性官能基を、他方の主鎖末端に一般式 (A) で表される基を有するビニル系重合体を得られる。このような特定の反応性官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらの反応性官能基の反応性を利用して一段階又は数段階の反応を経ることによりビニル系重合体に他の適当な官能基を導入することができる。

【0016】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 (2) に示す構造を有するものが例示される。

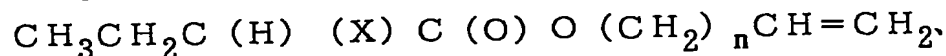
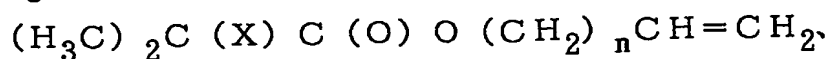
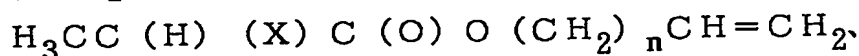
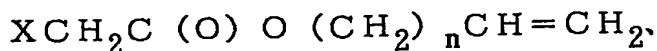


(式中、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

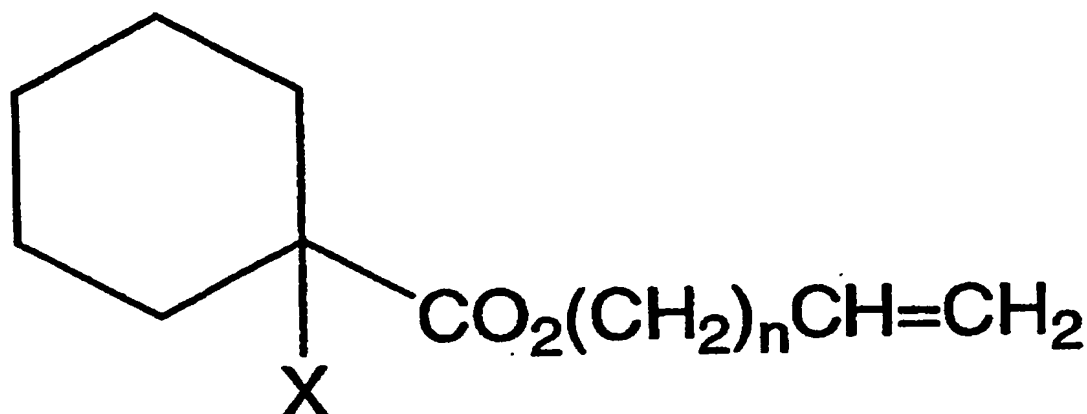
【0017】

一般式 (2) で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

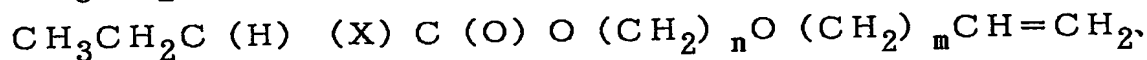
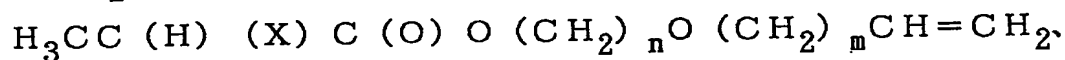
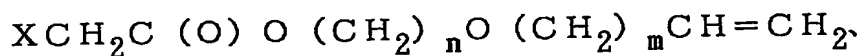


【0018】

【化1】

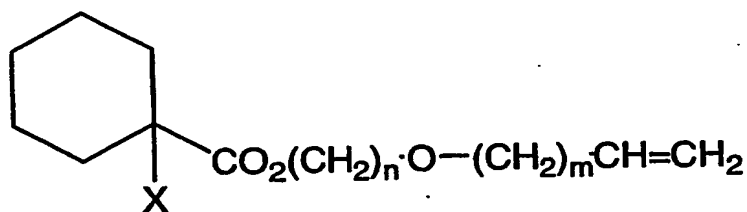


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

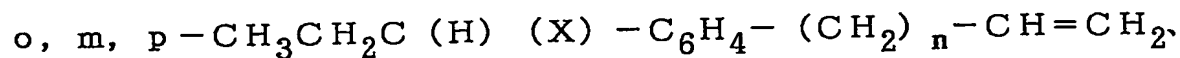
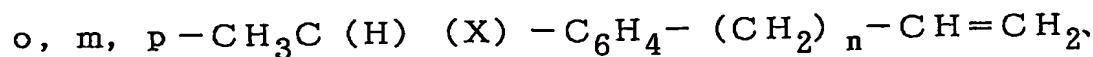
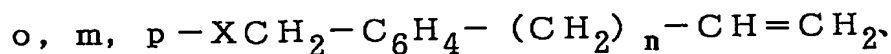


【0019】

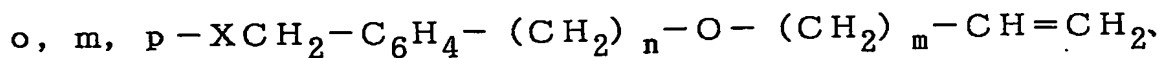
【化2】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、
mは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

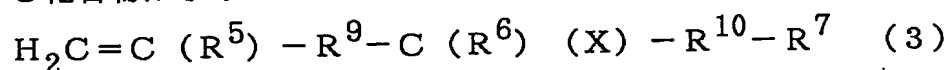
o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



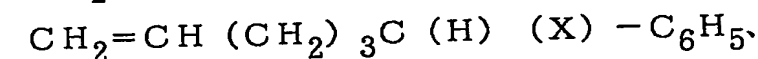
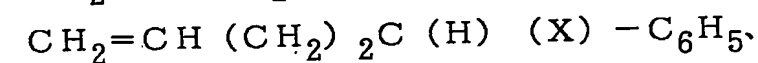
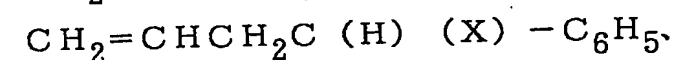
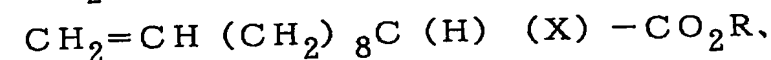
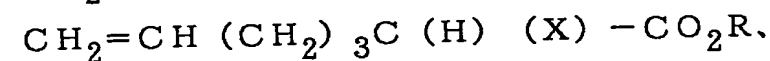
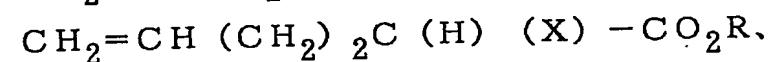
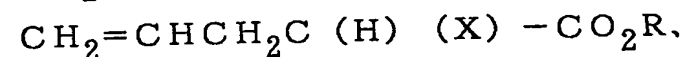
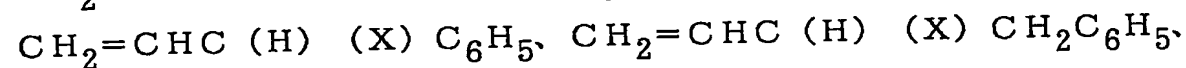
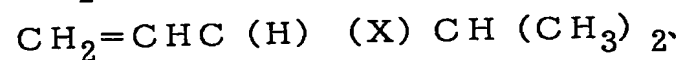
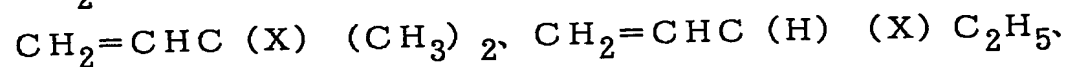
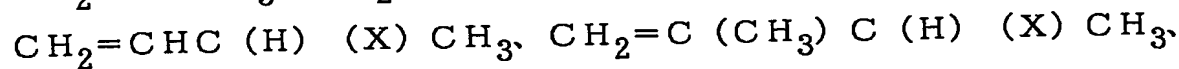
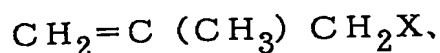
(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁸は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰と

してC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0020】

一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、

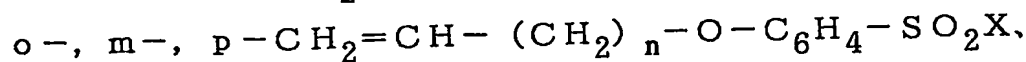
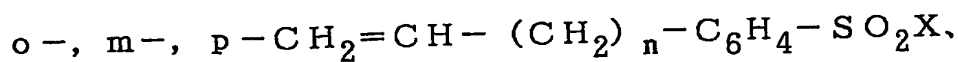


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

【0021】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、



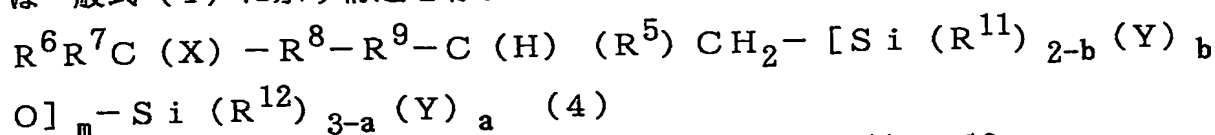
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

等である。

【0022】

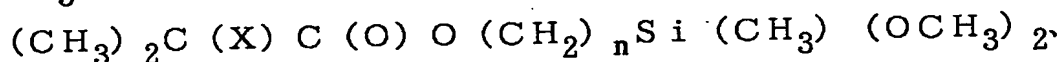
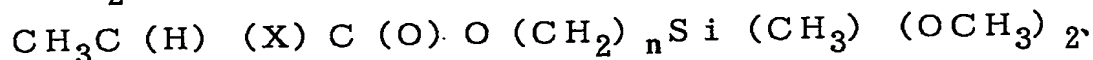
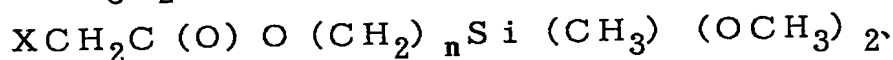
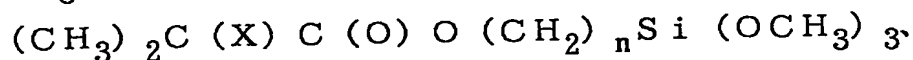
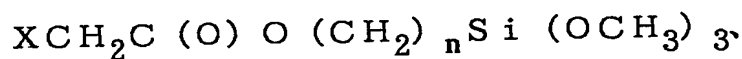
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例え

ば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

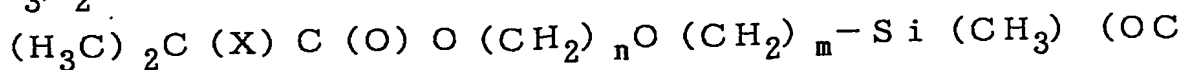
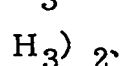
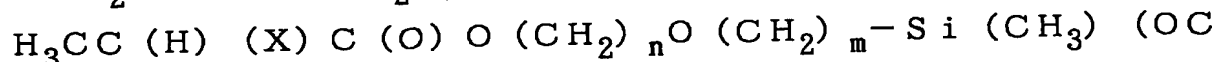
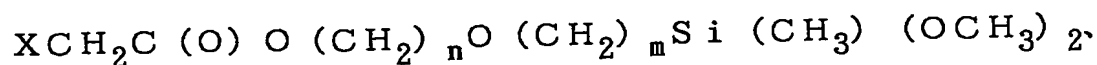
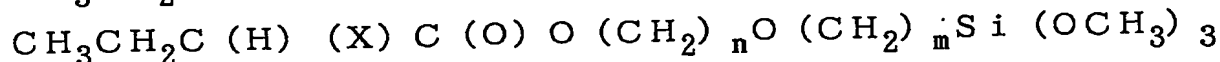
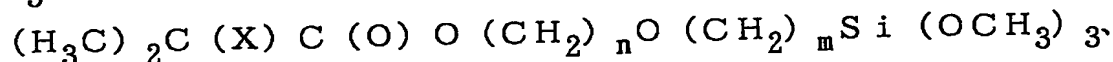
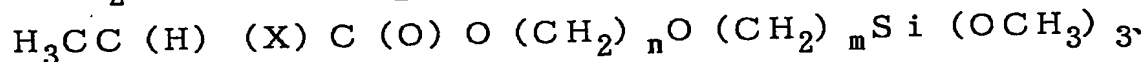
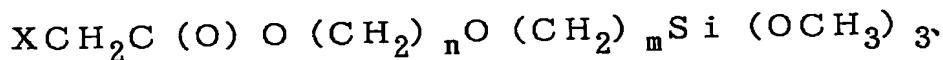


(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X は上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は0～20の整数、)



$$\text{H}_3)_2$$

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)$$

$$(\text{OCH}_3)_2$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

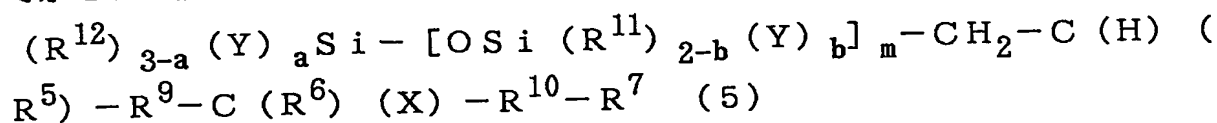
2) ${}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

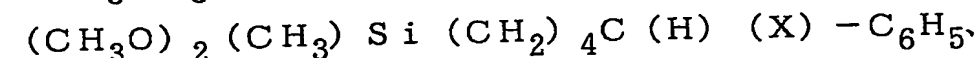
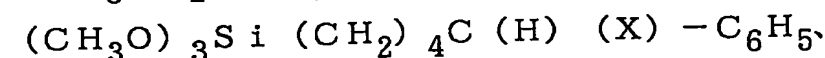
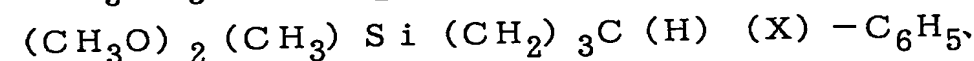
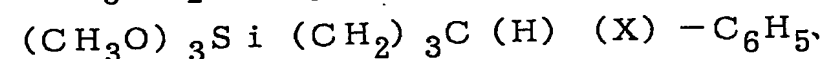
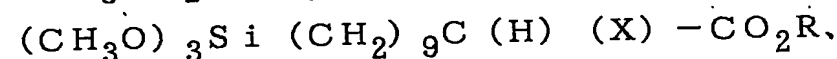
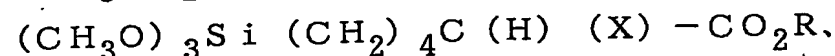
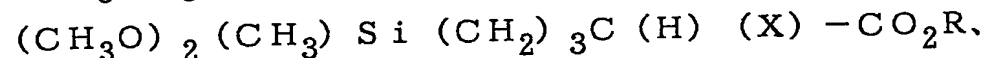
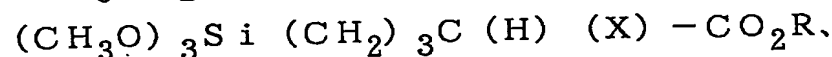
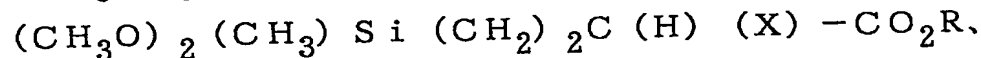
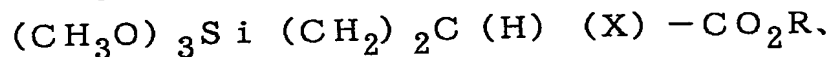
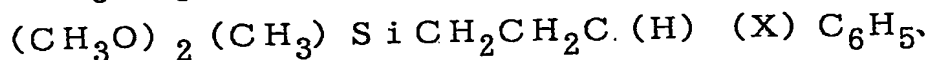
【0023】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、



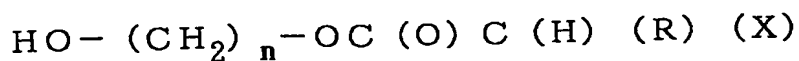
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20の

アルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

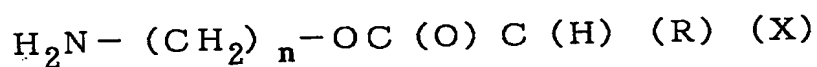
【0024】

上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

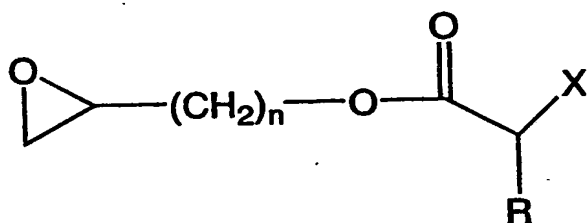


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0025】

【化3】

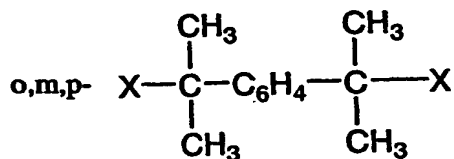
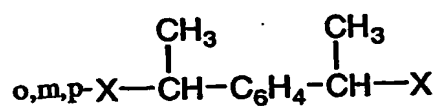
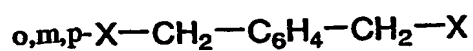


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

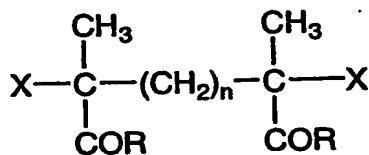
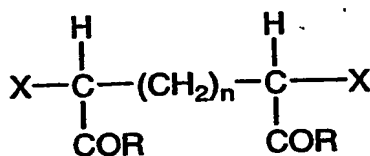
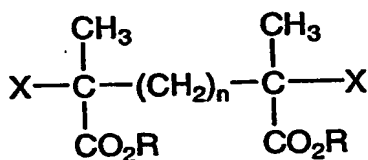
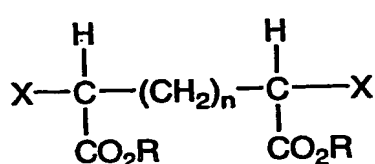
ハロゲンを1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0026】

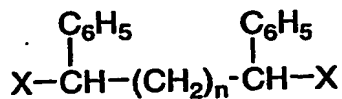
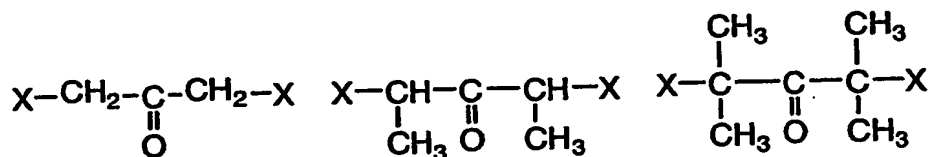
【化 4】



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



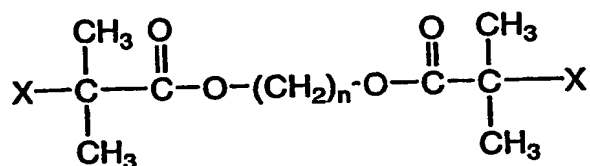
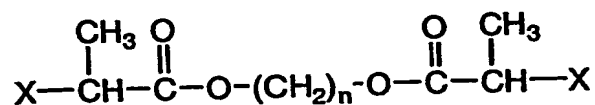
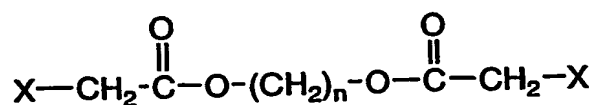
(式中、 R は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 n は0～20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



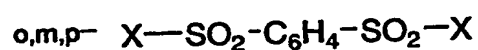
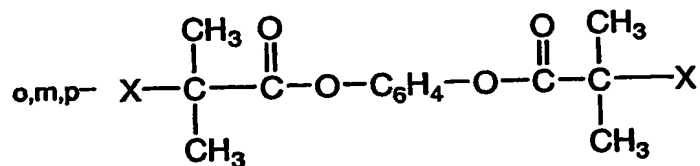
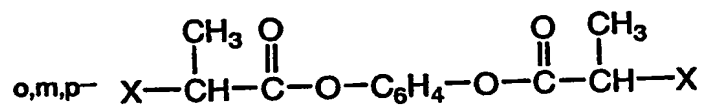
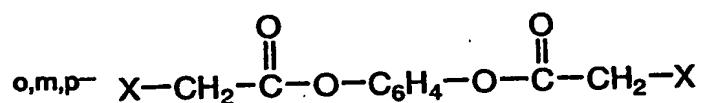
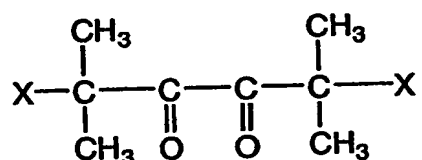
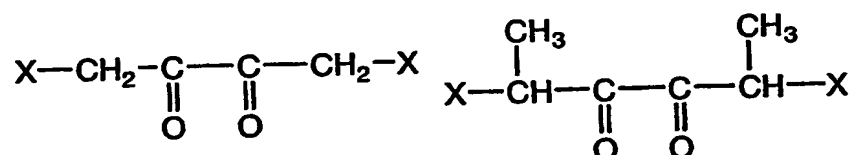
(式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数)

【0027】

【化5】



(式中、 n は1～20の整数、 X は塩素 臭素 またはヨウ素)



(式中、 X は塩素 臭素 またはヨウ素)

等があげられる。

【0028】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好まし

くは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0029】

原子移動ラジカル重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、

(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ) アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、

特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

【0030】

原子移動ラジカル重合は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンジエン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンジエン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンジエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0031】

限定はされないが、重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃、より好ましくは50～120℃の範囲である。

【0032】

本発明は「原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体の脱ハロゲン化方法」であって、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合で「直接的に製造される」ハロゲン含有ビニル系重合体に限定されるものではない。原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体を介して「間接的

に製造される」ハロゲン含有ビニル系重合体も本発明の脱ハロゲン化処理の対象である。

【0033】

ここで「直接的」に製造するとは、ハロゲン含有ビニル系重合体を原子移動ラジカル重合の反応系を利用して製造することを言う。例えば、重合活性を示さないハロゲンを有する開始剤を利用することによりビニル系重合体の重合開始末端にハロゲンが導入されるケース（ケース1）、ハロゲン含有ビニル系モノマーを重合することにより重合体側鎖にハロゲンが導入されるケース（ケース2）、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより一般式（A）で表される基に示すハロゲン末端構造が製造されるケース（ケース3）等が例示される。ケース3においては使用されるビニル系モノマーは特に限定されず、ビニル系重合体を構成するビニル系モノマーだけでなく、より好ましいハロゲン含有構造に変換することを目的として使用される特定のビニル系モノマーも含まれる。

【0034】

一方、「間接的」に製造するとは、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体を介してハロゲン含有ビニル系重合体を製造することを言う。すなわち原子移動ラジカル重合で製造されるビニル系重合体に特定の化合物を原子移動ラジカル重合の反応系以外の化学反応系で反応させることにより製造されるビニル系重合体がハロゲンを含有するものであればよい。また、原子移動ラジカル重合の後に複数の化学反応を経て製造されるハロゲン含有ビニル系重合体であってもよい。「特定の化合物」とは、各種目的に応じて使用される化合物であって特に限定されない。例えば、好ましいハロゲン含有構造に変換することを目的として使用される化合物、官能基導入の目的に使用される化合物等が例示される。原子移動ラジカル重合で例示されたビニル系モノマーも好適に使用される。また、後述のエチレン性不飽和基含有化合物等も使用されてよい。ビニル系重合体中のハロゲンとしては特に限定されず、原子移動ラジカル重合により直接的に製造されるビニル系重合体中のハロゲン、該ハロゲンに由来するもの、若しくは特定の化合物との反応により新たにビニル系重合体に導入されたハロゲンであってもよい。

【0035】

ハロゲン含有ビニル系重合体の分子量は特に限定されないが、数平均分子量として1000以上100000以下が好ましく、5000以上50000以下がより好ましい。ビニル系重合体の分子量分布は特に限定されないが1.05以上1.50以下が好ましく、1.10以上1.40以下がより好ましい。また、分子内に官能基を有するハロゲン含有ビニル系重合体に対しても好適に脱ハロゲン化できる。官能基としては特に限定されないが例えば、エチレン性不飽和基、水酸基、シリル基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、エポキシ基等が例示されるが、エチレン性不飽和基、水酸基が好ましい。官能基の数については特に限定はないが0.5以上5.0以下が好ましく、0.8以上4.0以下がより好ましく、1.2以上3.0以下が更に好ましく、1.5以上2.5以下が特に好ましい。官能基の位置は特に限定されないが官能基を架橋性反応基として利用する場合には分子鎖末端に近い方が好ましく、分子鎖末端に存在することがより好ましい。

〔脱ハロゲン化方法について〕

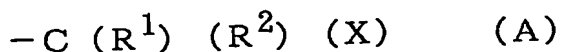
原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体は以下の方法により脱ハロゲン化される。

【0036】

ハロゲン含有ビニル系重合体は加熱により脱ハロゲン化が可能である。処理温度は特に限定されない。処理時間の短縮のためにはより高温の方が好ましいが、高温にしすぎるとビニル系重合体の分解が起こるため、ビニル系重合体の分解が顕著に起こらない温度領域でビニル系重合体を加熱処理することが好ましい。具体的には120℃以上250℃以下が好ましく、140℃以上250℃以下がより好ましく、170℃以上250℃以下が更に好ましく、190℃以上250℃以下が特に好ましい。

【0037】

ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合で製造される末端に一般式(A)で表される基を有するビニル系重合体は上述の加熱処理で脱ハロゲン化される。

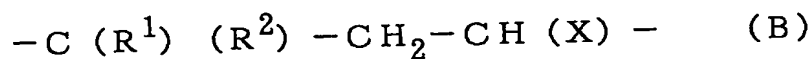


(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。 X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

ここで R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であるが、(メタ)アクリル酸系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であることが好ましい。

【0038】

高温加熱処理による酸の遊離、分子量ジャンプ等のポリマー劣化、ビニル系重合体の官能基への影響が問題となる場合には、ハロゲン含有構造を特定の構造に変換することが好ましい。例えば、一般式(A)で表される基を下記の一般式(B)で表される基に変換し、加熱処理することで重合体同士のカップリングを抑制しつつ速やかに脱ハロゲン化が進行する。

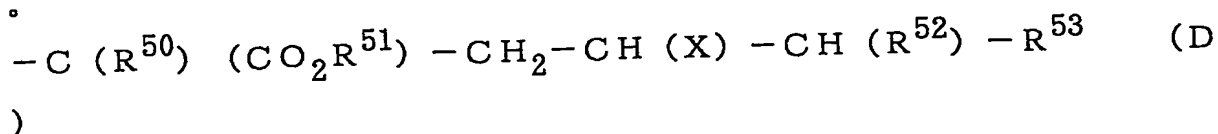


(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。 X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

ここで R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であるが、(メタ)アクリル酸系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基であることが好ましい。

【0039】

また、ハロゲン含有構造が γ -ハロカルボン酸構造、 γ -ハロカルボン酸塩構造もしくは γ -ハロエステル構造(以下、 γ -ハロカルボン酸構造等という)である場合には加熱処理により容易に脱ハロゲン化が可能であるため、脱ハロゲン化方法としてはより好ましいハロゲン含有構造である。 γ -ハロカルボン酸構造等としては特に限定されないが、下記一般式(D)で表される基がより好ましい。



(式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1~10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1~20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

ここで、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基であって、好ましく水素原子または炭素数1～5の炭化水素基、さらに好ましくは水素原子またはメチル基、最も好ましくは水素原子である。

【0040】

R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子である。炭素数1～20の有機基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基等が例示されるが、1個以上のエーテル結合を有するものであってもよく、炭素数2～20のアルコキシアルキル基等が例示される。 R^{51} は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基が好ましく、水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基がより好ましく、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基が特に好ましい。

【0041】

R^{52} 、 R^{53} は水素原子、水酸基、1価若しくは2価の有機基であって R^{52} 及び R^{53} は同一又は異なる基であってよい。 R^{52} 、 R^{53} が有機基である場合には1個以上のエーテル結合又は1個以上のエステル結合を含んでいてもよい。また、 R^{52} 、 R^{53} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。またビニル系重合体等の重合体に結合する2価の有機基であってよい。またエチレン性不飽和基、水酸基、アミノ基、シリル基等の官能基に結合する2価の有機基であってよい。 R^{52} は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。 R^{53} が1価の有機基である場合には炭素数1～20の有機基であることが好ましく、炭素数1～20の炭化水素基が特に好ましい。 R^{53} が官能基又は重合体に結合する2価の有機基である場合には炭素数1～20の有機基であることが好ましく、炭素数1～20の炭化水素基が特に好ましい。官能基としてはエチレン性不飽和基又は水酸基が好ましい。

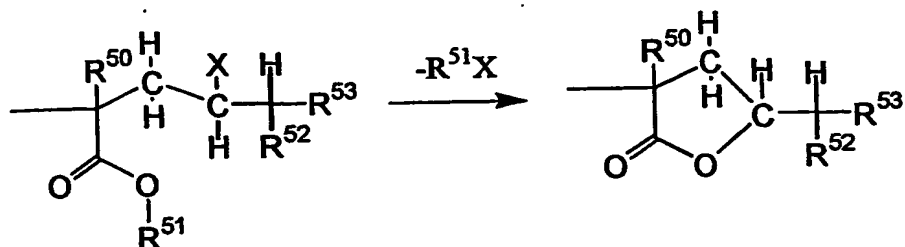
【0042】

一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体はラクトン環形成を経て脱ハロゲン化される。この際、ハロゲンは有機ハロゲン化物として脱離するため、

遊離酸の発生が抑制される。

【0043】

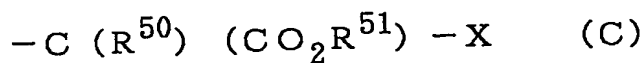
【化6】



一般式 (A) で表される基、一般式 (B) で表される基、一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体の製造方法は特に限定されないが、原子移動ラジカル重合を利用して直接的若しくは間接的に製造することができる。以下に具体的な製造例を示す。

【0044】

一般式 (A) で表される基を有するビニル系重合体は、例えばビニル系モノマーを上述の原子移動ラジカル重合により重合することで製造される。特にビニル系モノマーが(メタ)アクリル酸系モノマーである場合には末端に一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体が製造される。この場合には一般式 (C) で表される基の置換基である R^{50} 、 CO_2R^{51} は(メタ)アクリル酸系モノマーのエチレン性不飽和基に結合する基に由来する基となる。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子)

一般式 (B) で表される基を有するビニル系重合体は一般式 (A) で表される基を有するビニル系重合体を製造し、末端ハロゲンにエチレン性不飽和基含有化合物を反応させることにより製造される。

【0045】

一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体はビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合で製造される一般式 (A) で表される基を有するビニル系重合体の末端ハロゲンにペンテン酸又はその誘導体等のエチレン性不飽和基含有化合物

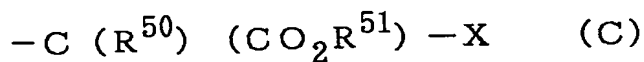
物を反応させる方法により製造される。

【0046】

また、一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体は以下の方法によっても製造される。

【0047】

ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して下記一般式 (C) で表される基を末端に有するビニル系重合体を製造し、ビニル系重合体の末端ハロゲンに下記一般式 (E) で表されるエチレン性不飽和基含有化合物を反応させることにより上述の一般式 (D) で表される基に変換することができる。

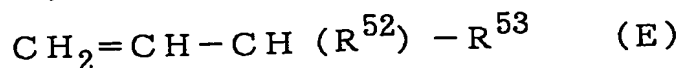


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基、 R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

ここで、 R^{50} は水素原子または炭素数1～10の有機基であって、好ましく水素原子または炭素数1～5の炭化水素基、さらに好ましくは水素原子またはメチル基、最も好ましくは水素原子である。

【0048】

R^{51} は水素原子、炭素数1～20の有機基又はアルカリ金属原子である。炭素数1～20の有機基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基等が例示されるが、1個以上のエーテル結合を有するものであってもよく、炭素数2～20のアルコキシアルキル基等が例示される。 R^{51} は、水素原子、アルカリ金属原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基が好ましく、水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基がより好ましく、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基が特に好ましい。



(式中、 R^{52} は水素原子、水酸基又は有機基、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基)

ここで、 R^{52} 、 R^{53} は水素原子、水酸基又は有機基であって R^{52} 及び R^{53} は同一又は異なる基であってよい。 R^{52} 、 R^{53} が有機基である場合には1個以上のエーテル結合又は1個以上のエステル結合を含んでいてもよく、また重合体であってもよい。また、 R^{52} 、 R^{53} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。)

一般式(E)で表されるエチレン性不飽和基含有化合物の R^{52} 、 R^{53} は水素原子、水酸基、1価若しくは2価の有機基であって R^{52} 及び R^{53} は同一又は異なる基であってよい。 R^{52} 、 R^{53} が有機基である場合には1個以上のエーテル結合又は1個以上のエステル結合を含んでいてもよい。また、 R^{52} 、 R^{53} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。またビニル系重合体等の重合体に結合する2価の有機基であってもよい。またエチレン性不飽和基、水酸基、アミノ基、シリル基等の官能基に結合する2価の有機基であってもよい。 R^{52} は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。 R^{53} が1価の有機基である場合には炭素数1～20の有機基であることが好ましく、炭素数1～20の炭化水素基が特に好ましい。 R^{53} が官能基又は重合体に結合する2価の有機基である場合には炭素数1～20の有機基であることが好ましく、炭素数1～20の炭化水素基が特に好ましい。官能基としてはエチレン性不飽和基又は水酸基が好ましい。

【0049】

一般式(C)で表される基を末端に有するビニル系重合体の製造方法は特に限定されないが、(メタ)アクリル酸系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用した製造方法が簡便であるため好ましい。(メタ)アクリル酸系モノマーを使用した原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体の一般式(C)で表される基における R^{50} 、 CO_2R^{51} は(メタ)アクリル酸系モノマーのエチレン性不飽和基に結合する基である。

【0050】

一般式(E)で表されるエチレン性不飽和基含有化合物としては特に限定されないが、ラジカル重合活性の低い化合物が好ましい。このような化合物としては炭化水素系化合物が好ましく、例えば $CH_2=CH-(CH_2)_n-CH_3$ (n は0

～20の整数)等のエチレン性不飽和基含有脂肪族炭化水素系化合物、 $\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$ (nは1～20の整数)等のエチレン性不飽和基含有芳香族炭化水素系化合物が例示される。

【0051】

分子内に複数個のエチレン性不飽和基を有する化合物も好適に使用される。分子内に複数個のエチレン性不飽和基を有する化合物を使用する場合はエチレン性不飽和基と分子鎖末端のモル比を調節することにより、重合体同士のカップリングもしくは重合体へのエチレン性不飽和基の導入が可能となる。このような化合物としては例えば1,7-オクタジエン等の非共役ジエン化合物が挙げられる。

【0052】

分子内に水酸基、アミノ基等の官能基を有するエチレン性不飽和基含有化合物も好適に使用される。この場合には重合体への水酸基、アミノ基等の官能基の導入が可能となる。

【0053】

一般式(C)で表される基を末端に有するビニル系重合体の末端ハロゲンと一般式(E)で表されるエチレン性不飽和基含有化合物との反応方法は特に限定されないが、「原子移動ラジカル重合の反応系」を利用した方法が好ましい。「原子移動ラジカル重合の反応系」とは、原子移動ラジカル重合で使用される反応系という意味である。すなわち一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体を原子移動ラジカル重合における開始剤である有機ハロゲン化合物に相当するものとして使用し、原子移動ラジカル重合で好適に使用される遷移金属錯体、配位子、活性化剤、溶媒等を使用し、原子移動ラジカル重合での好適な条件でビニル系重合体のハロゲンにエチレン性不飽和基含有化合物を反応させることをいう。従ってビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合途中若しくは重合終了時に重合系中にエチレン性不飽和基含有化合物を添加し、ビニル系モノマーの重合工程及びビニル系重合体とエチレン性不飽和基含有化合物との反応工程をワンポットで完結させる方法に限定されず、ビニル系モノマーの重合工程と別の工程で原子移動ラジカル重合の反応条件下でビニル系重合体にエチレン性不飽和基含有化合物を反応させる方法であってもよい。また、ビニル系モノマーの重合条件及びビニル

系重合体にエチレン性不飽和化合物(1)を反応させる条件が同一であってもよいし、異なってもよい。

【0054】

一般式(C)で表される基は脱ハロゲン化処理によりビニル系重合体の分子量ジャンプを引き起こす要因となるので分子量ジャンプが問題となる場合にはできる限り完全に一般式(D)で表される基に変換ことが好ましい。しかしながら一般式(C)で表される基が完全に変換されずに、一般式(C)で表される基を有するビニル系重合体と一般式(D)で表される基を有するビニル系重合体の混合物となる場合には、一般式(C)で表される基と一般式(D)で表される基の比
〔一般式(C)で表される基のモル数〕／〔一般式(D)で表される基のモル数〕
が0.01以上0.2以下が好ましく、0.01以上0.1以下がより好ましく、0.01以上0.05以下が更に好ましい。また、残存する一般式(C)で表される基がビニル系重合体1kgに対して0.1mmol以上10mmol以下であることが好ましく、0.1mmol以上5.0mmol以下であることがより好ましく、0.1mmol以上3.0mmol以下であることが特に好ましい。

【0055】

脱ハロゲン化の加熱処理は原子移動ラジカル重合の反応混合物の状態で行ってもよいし、精製処理工程、官能基変換処理工程等の工程を経た後若しくは処理工程中に行ってもよい。

【0056】

脱ハロゲン化の際に重合体から遊離するハロゲン化合物が製品の品質、製造設備等に悪影響を与える場合には、減圧下でハロゲン化合物を除去しながら脱ハロゲン化反応をすることが好ましい。好ましくは100torr以下、より好ましくは20torr以下である。また、攪拌等により表面更新が良好な状態で加熱減圧することがより好ましい。

【0057】

一般的な脱ハロゲン化においては塩基性化合物が添加される。本発明においても脱ハロゲン化工程で塩基性化合物が添加されてよいが、塩基性化合物の一つで

あるオキシアニオン化合物は求核置換剤として作用するとともに処理剤であるオキシアニオン化合物のビニル系重合体からの除去が困難であるため、本発明においては好ましくない添加剤である。特にカルボン酸塩を添加剤として使用するとカルボン酸もしくはカルボン酸塩としてビニル系重合体に残存するため、臭気、貯蔵安定性の低下等の問題が発生する。一方、無機塩基は比較的除去が容易であることから本発明においても好適に使用される。無機塩基としては特に限定されないがアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。

【0058】

脱ハロゲン化工程で無機系吸着剤が添加されてよい。無機系吸着剤としては特に限定されないがハイドロタルサイト系化合物又は酸化マグネシウム系化合物が好ましい。

[脱ハロゲン化されたビニル系重合体について]

脱ハロゲン化されたビニル系重合体は各種用途に使用される。脱ハロゲン化されたビニル系重合体の分子量は特に限定されないが、数平均分子量として1000以上100000以下が好ましく、5000以上50000以下がより好ましい。ビニル系重合体の分子量分布は特に限定されないが1.05以上1.50以下が好ましく、1.10以上1.40以下がより好ましい。

【0059】

脱ハロゲン化によりハロゲン化量が低減されることから、酸に対して不安定な加水分解性基（例えばアルコキシシリル基等）のビニル系重合体への導入が容易となる。また酸の発生による製造設備や金属性基材の腐食の危険性も低減される。脱ハロゲン化された後のビニル系重合体の残ハロゲン量としては、ビニル系重合体1kgに対して好ましくは1000mg以下、より好ましくは500mg以下、更に好ましくは100mg以下である。

【0060】

分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体は適当な架橋剤を用いて架橋させることにより硬化物を与える。また、分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体にアルコキシシリル基含有ヒドロシラン化合物等をヒドロシリル化反応させることにより、アルコキシシリル基含有ビニル系重合体等が得ら

れる。アルコキシシリル基含有ビニル系重合体等も硬化物を与える。エチレン性不飽和基としては特に限定されないが、好ましくは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ であり、より好ましくは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ である。官能基の数については特に限定はないが0.5以上5.0以下が好ましく、0.8以上4.0以下がより好ましく、1.2以上3.0以下が更に好ましく、1.5以上2.5以下が特に好ましい。官能基の位置は特に限定されないが官能基を架橋性反応基として利用する場合には分子鎖末端に近い方が好ましく、分子鎖末端に存在することがより好ましい。

【0061】

分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体の製造方法としては例えば、ビニル系モノマーの重合の原子移動ラジカル重合の際にエチレン性不飽和基を併せ持つビニル系モノマーを共重合させる方法や一般式(C)で表される基から一般式(D)で表される基に変換する際に複数個のエチレン性不飽和基を有するエチレン性不飽和基含有化合物を使用する方法等が挙げられる。前者は分子内にエチレン性不飽和基を導入する簡便な方法であるが、エチレン性不飽和基の数や導入位置の制御が困難である。後者は分子鎖末端に選択的にエチレン性不飽和基の導入が可能であるとともにハロゲン構造の変換剤兼エチレン性不飽和基の導入剤として使用できるため、より好ましい方法である。

[ヒドロシリル化反応性組成物について]

ヒドロシリル化反応性組成物としては例えば、

(A) 分子内にエチレン性不飽和基を有するビニル系重合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有するヒドロシリル化反応性組成物が挙げられる。

【0062】

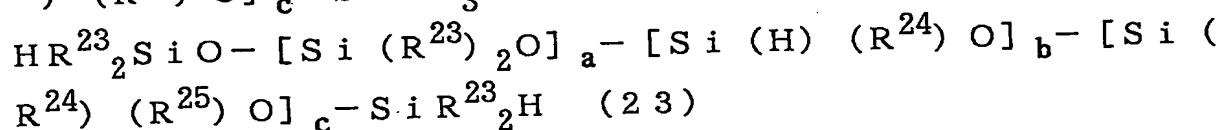
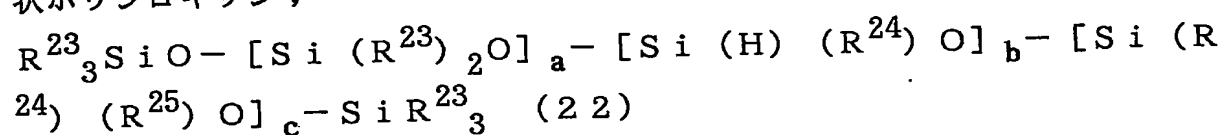
A成分のビニル系重合体は上述の方法により得られる分子内にエチレン性不飽和基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)を有するビニル系重合体であって脱ハロゲン化されたものが使用されてよい。B成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。例えば、分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物、架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物等が挙げられる。以下に具体的なヒドロシリル化反応性組成物を示す。

<ヒドロシリル化反応性組成物(1)>

B成分が分子内に少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物である場合には、組成物はヒドロシリル化反応により硬化物を与える。すなわち、ヒドロシリル化反応性組成物は硬化性組成物(硬化性組成物(1))である。

【0063】

このような分子内に少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式(22)または(23)で表される鎖状ポリシロキサン；

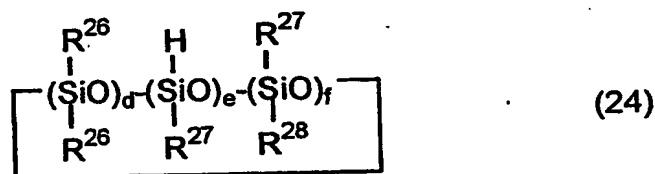


(式中、 R^{23} および R^{24} は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{25} は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 a は $0 \leq a \leq 10$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)

一般式(24)で表される環状シロキサン；

【0064】

【化7】



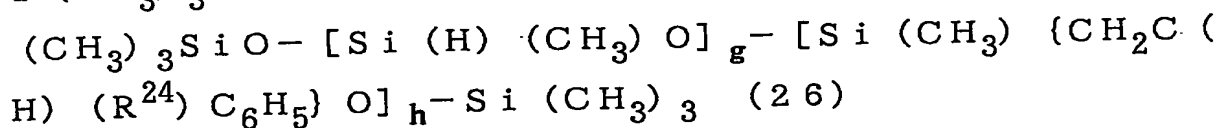
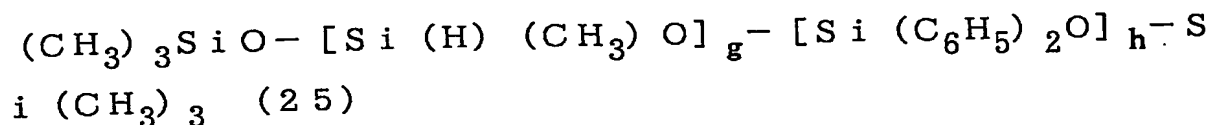
(式中、 R^{26} および R^{27} は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{28} は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)

等の化合物を用いることができる。

【0065】

これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシ

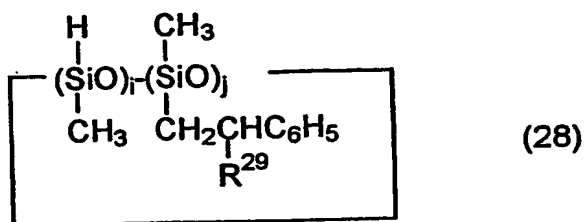
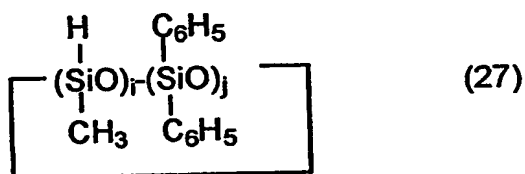
ロキサンの中でも（メタ）アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式（25）、（26）で表される鎖状シロキサンや、一般式（27）、（28）で表される環状シロキサンが好ましい。



（式中、 R^{24} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。）

【0066】

【化8】



（式中、 R^{29} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。）

B成分の少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のエチレン性不飽和基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）を有する低分子化合物に対し、一般式（22）から（28）に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のエチレン性不飽和基（ CH_2

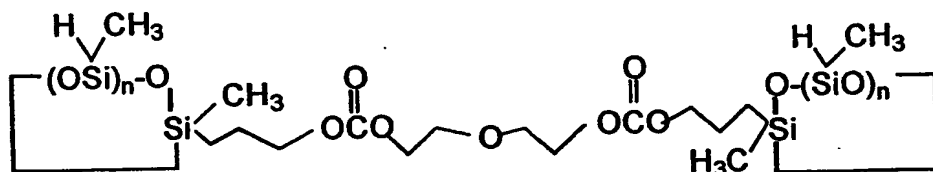
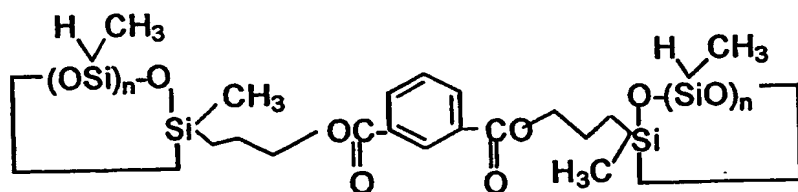
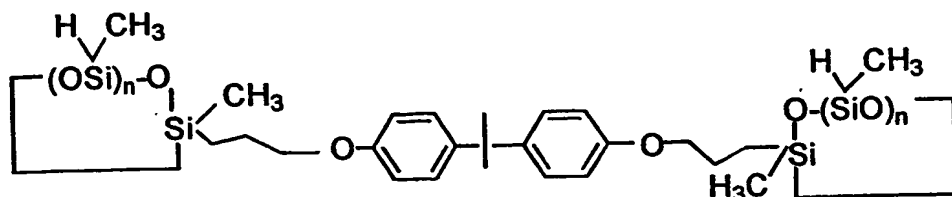
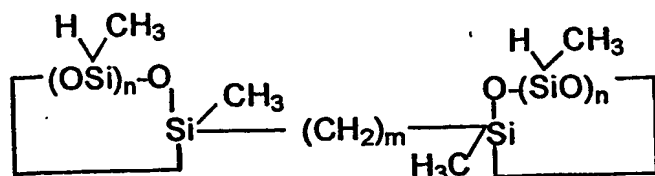
=CH-)を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0067】

上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらにはピニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0068】

【化9】



(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、エチレン性不飽和基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0069】

A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0070】

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

【0071】

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のエチレン性不飽和基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} mol

1 より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1}mol 以上用いないのが好ましい。

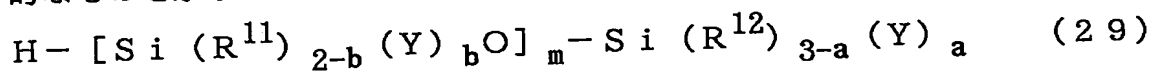
【0072】

硬化温度については特に制限はないが、一般に $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ で硬化させるのがよい。これにより短時間で硬化性組成物を得ることができる。

<ヒドロシリル化反応性組成物 (2)>

B成分のヒドロシリル基含有化合物として架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物を用いてもよい。

架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式 29 で示される化合物が例示される。



{式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Y は水酸基または加水分解性基を示し、Y が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。a は 0, 1, 2, または 3 を、また、b は 0, 1, または 2 を示す。m は 0～19 の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

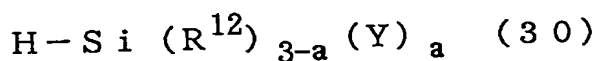
【0073】

加水分解性基や水酸基は、1 個のケイ素原子に 1～3 個の範囲で結合すること

ができ、 $(a + \Sigma b)$ は 1～5 個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は 1 個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20 個以下であることが好ましい。

【0074】

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式 30



(式中、 R^{12} 、 Y 、 a は前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0075】

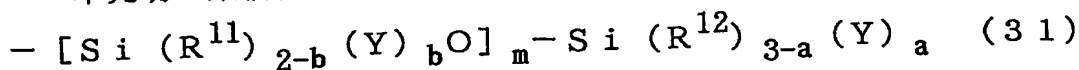
B 成分として上述のヒドロシラン化合物を用いたヒドロシリル化反応性組成物をヒドロシリル化することにより分子内に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得られる。

【0076】

分子内に少なくとも 1. 1 個架橋性シリル基を有するビニル系重合体は架橋し、硬化物を与える。上記方法により得られる分子内に少なくとも 1. 1 個架橋性シリル基を有するビニル系重合体及び該ビニル系重合体を含む硬化性組成物(硬化性組成物(2))も本発明の一つである。

【0077】

本発明の架橋性シリル基としては、一般式 31；



{式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は 0, 1, 2, または 3 を、

また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

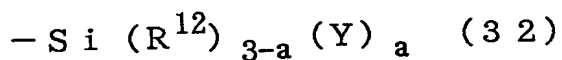
で表される基があげられる。

【0078】

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0079】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式32



(式中、 R^{10} 、 Y 、 a は前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0080】

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を硬化させて成る硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての官能基を分子鎖末端に有するものである。

【0081】

A成分のビニル系重合体とB成分の架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物の割合は特に限定されないが、ヒドロシリル基がエチレン性不飽和基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)基に対して当量以上であることが好ましい。

【0082】

ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては既に例示したものが使用されてよい。

【0083】

反応温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃、さらに好ましくは80℃～150℃である。

【0084】

硬化性組成物(2)を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0～10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが

好ましい。

<硬化性組成物>

上記硬化性組成物(1)、硬化性組成物(2)には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、充填材、可塑剤、物性調整剤、反応希釈剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0085】

また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

<充填材>

配合できる充填材としては、特に限定されないが、強度などの物性を付与するために例えば、微粉末シリカ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレ、クレおよび活性亜鉛華等の補強性充填材などが挙げられる。補強性充填材は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でもシリカ微粉末が好ましく、湿式製造法等から得られる含水シリカ、および乾式製造法等から得られる乾式シリカなどが用いることができる。これらのうちで組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるため、無水シリカが特に好ましい。更に無水シリカの表面を疎水処理したものが成形に適した流動性を発現しやすいため特に好ましい。また他に、増量あるいは物性調整のために補強性のあまり強くない充填材も用いることができる。

<可塑剤>

配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク

酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

＜貯蔵安定性改良剤＞

配合できる貯蔵安定性改良剤は、本組成物の貯蔵時の増粘および貯蔵後の硬化速度の著しい変化を抑えることができるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾチアゾール、ジメチルマレート等が挙げられる。

＜溶剤＞

配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

＜接着性付与剤＞

配合できる接着性付与剤としては硬化物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 η -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

【0086】

それらの中でも分子中にエポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類、；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシ

ラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N- β -（カルボキシメチル）アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲンを含むアルコキシシラン類としては、 γ -クロプロピルトリエトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

【0087】

また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0088】

更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられ

る。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0089】

また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の有機チタン化合物などが挙げられる。

【0090】

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0091】

上記接着性付与剤は、ビニル系重合体100重量部に対して、0.01～20重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1～10重量部であり、更に好ましくは0.5～5重量部である。

【0092】

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

<成形方法>

本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランフファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、ガスケットとして用いる場合等には、フランジ面等に塗布した硬化性組成物を未硬化状態で両面から挟み付けた後、硬化させるウエットタイプと、硬化させてから挟み付けるド

ライタイプの両者が可能である。

<用途>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0093】

更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Ｏリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイヤフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイヤフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では

、構造用ガスケット（ジッパーガスケット）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

【0094】

【実施例】

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

【0095】

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0096】

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。重合体1分子あたりに導入された反応性官能基（反応性官能基：「エチレン性不飽和基の数」または「シリル基の数」）は¹H-NMRによる濃度分析を行い、GPCにより求まる数平均分子量により算出した。

【0097】

下記実施例中、ビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基の量は、一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体のハロゲンをもタクリル酸カリで置換し、ビニル系重合体中に存在するメタクリロイル基の濃度を¹H-NMRで算出することにより間接的に求めた。

【0098】

下記実施例中、ビニル系重合体中の一般式 (D) で表される基と一般式 (C) で表される基の比は以下の式により算出した。

ビニル系重合体中の一般式 (D) で表される基と一般式 (C) で表される基の比

$$= (\text{反応後のビニル系重合体中に残存する一般式 (C) で表される基の量}) / [(\text{反応前のビニル系重合体中に存在する一般式 (C) で表される基の量}) - (\text{反応後のビニル系重合体中に残存する一般式 (C) で表される基の量})]$$

ここで、反応前のビニル系重合体中に存在する一般式 (C) で表される基の量および反応後のビニル系重合体中に残存する一般式 (C) で表される基の量とは、エチレン性不飽和基含有化合物と一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体との反応工程前後におけるビニル系重合体中に存在する一般式 (C) で表される基の量であって、ともに上記方法により定量した。

【0099】

下記実施例中、メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性を以下の促進試験により評価した。

貯蔵安定性評価方法：重合体を硝子製容器に入れ、密閉して80℃で加熱保管した。7日経過後、重合体入り容器を室温まで放冷し、粘度測定を行った。80℃加熱保管前と7日間加熱保管後の重合体の粘度変化率(%)により貯蔵安定性を評価した。粘度変化率が小さいものほど貯蔵安定性は良い。

(実施例1) 1,7-オクタジエンによるγ-ブromoエステル構造への変換1

(アクリル酸n-ブチルの重合)

還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr (8.4 g, 58.5 mmol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (1

12 mL) を加え、オイルバス中 70℃ で 30 分間攪拌した。これにアクリル酸 *n*-ブチル (200 g)、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル (17.6 g、48.8 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.407 mL、0.338 g、2.0 mmol) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。70℃ で加熱攪拌しながら、アクリル酸 *n*-ブチル (800 g) を連続的に滴下した。アクリル酸 *n*-ブチルの滴下途中にトリアミンを追加した。

(1, 7-オクタジエンとの反応: ビニル系重合体中の一般式 (C) で表される基の一般式 (D) で表される基への変換反応及びビニル系重合体へのエチレン性不飽和基導入反応)

モノマー反応率が 96% に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを 70℃ で脱揮し、エチレン性不飽和基含有化合物として 1, 7-オクタジエン (144 mL、107 g、975 mmol) を添加し、更にアセトニトリル (336 mL) を加え、トリアミンを追加し、引き続き 70℃ で加熱攪拌した。

【0100】

1, 7-オクタジエン添加直前におけるビニル系重合体 1 kg 当りに存在する一般式 (C) で表される基の量は 74 mmol であった。1, 7-オクタジエン添加後、反応終了時における一般式 (C) で表される基の残量は重合体 1 kg に対して 2.0 mmol であった。1, 7-オクタジエンとの反応により得られるビニル系重合体は一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体との混合物であった。一般式 (C) で表される基と一般式 (D) で表される基の比を算出式に従い求めたところ 0.03 であった。

(重合触媒の除去)

反応混合物を加熱脱揮し、トルエンに希釈し、混合物を活性アルミナのカラムに通すことで重合触媒を除去した。重合体溶液を濃縮し、重合体に対して 100 部のメチルシクロヘキサンに溶解させ、吸着剤 4 部 (キョーワード 500 SH 2 部 / キョーワード 700 SL 2 部: 共に協和化学 (株) 製) を加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することで目的とする重合体 (重合体 [1]) を得た。

(重合体の物性値)

重合体 [1] の数平均分子量は 23800、分子量分布は 1.23 であった。重合体 [1] 中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 4900 mg であった。

(実施例 2) ポリアクリル酸 n-ブチルの脱ハロゲン化処理 1 : 130℃での処理

実施例 1 で得られた重合体 [1] を 130℃で 6 時間加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸 n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 3800 mg であった。数平均分子量は 24300、分子量分布は 1.23 であった。

(実施例 3) ポリアクリル酸 n-ブチルの脱ハロゲン化処理 2 : 150℃での処理

実施例 1 で得られた重合体 [1] を 150℃で 6 時間加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸 n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 870 mg であった。数平均分子量は 24300、分子量分布は 1.23 であった。

(実施例 4) ポリアクリル酸 n-ブチルの脱ハロゲン化処理 3 : 180℃での処理

実施例 1 で得られた重合体 [1] を 180℃で 6 時間加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸 n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 370 mg であった。数平均分子量は 24100、分子量分布は 1.25 であった。

(実施例5) 1,7-オクタジエンによる γ -ブロモエステル構造への変換1-2

実施例1と同様の操作(アクリル酸n-ブチルの重合、1,7-オクタジエンとの反応、重合触媒の除去)を行い、目的とする重合体(重合体[2])を得た。

(重合体の物性値)

重合体[2]の数平均分子量は24700、分子量分布は1.32であった。重合体[2]中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し3400mgであった。重合体1分子あたりに導入されたエチレン性不飽和基の数は1.7個であった。

(実施例6) ポリアクリル酸n-ブチルの脱ハロゲン化処理4: 200℃での処理

実施例5で得られた重合体[2]を200℃で3時間加熱脱揮(減圧度10torr以下)することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し280mgであった。数平均分子量は25900、分子量分布は1.34であった。

(実施例7) ポリアクリル酸n-ブチルの脱ハロゲン化処理5: 235℃での処理

実施例5で得られた重合体[2]を235℃で3時間加熱脱揮(減圧度10torr以下)することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し100mg以下であった。数平均分子量は26500、分子量分布は1.36であった。

(実施例8) 1,7-オクタジエンによる γ -ブロモエステル構造への変換2
(アクリル酸エステルの重合: 共重合)

還流管および攪拌機付きの2 Lのセパラブルフラスコに、CuBr (9.0 g、62.8 mmol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (103 mL) を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸n-ブチル (54 g)、アクリル酸エチル (77 g)、アクリル酸2-メトキシエチル (63 g)、2,5-ジブプロモアジピン酸ジエチル (17.6 g、48.8 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.44 mL、0.36 g、2.1 mmol) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸n-ブチル (215 g)、アクリル酸エチル (308 g)、アクリル酸2-メトキシエチル (253 g) の混合物を連続的に滴下した。モノマーの滴下途中にトリアミンを追加した。

(1, 7-オクタジエンとの反応)

モノマー反応率が97%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを70℃で脱揮し、1, 7-オクタジエン (309 mL、230 g、2.09 mol)、アセトニトリル (309 mL) を加え、トリアミンを追加し、引き続き70℃で加熱攪拌した。

【0101】

1, 7-オクタジエン添加直前におけるビニル系重合体1 kgあたりに存在する一般式 (C) で表される基の量は101 mmolであった。1, 7-オクタジエン添加後、反応終了時における一般式 (C) で表される基の残量は重合体1 kgに対して3.0 mmol以下であった。1, 7-オクタジエンとの反応により得られるビニル系重合体は一般式 (C) で表される基を有するビニル系重合体と一般式 (D) で表される基を有するビニル系重合体との混合物であった。一般式 (C) で表される基と一般式 (D) で表される基の比を算出式に従い求めたところ0.03以下であった。

(重合触媒の除去)

反応混合物を加熱脱揮し、トルエンに希釈し、混合物を活性アルミナのカラムに通すことで重合触媒を除去した。重合体溶液を濃縮し、重合体に対して100部のトルエンに溶解させ、吸着剤4部 (キョーワード500SH 2部/キョーワード700SL 2部: 共に協和化学(株)製) を加え、酸素存在下で加熱攪拌

した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することで目的とする重合体（重合体〔3〕）を得た。

（重合体の物性値）

重合体〔3〕の数平均分子量は17500、分子量分布は1.15であった。重合体〔3〕中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し4800mgであった。

（実施例9）共重合体の脱ハロゲン化処理1：130℃での処理

実施例8で得られた重合体〔3〕を130℃で6時間加熱脱揮（減圧度10torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸エステル共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し3500mgであった。数平均分子量は17500、分子量分布は1.15であった。

（実施例10）共重合体の脱ハロゲン化処理2：150℃での処理

実施例8で得られた重合体〔3〕を150℃で6時間加熱脱揮（減圧度10torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸エステル共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し1200mgであった。数平均分子量は17500、分子量分布は1.15であった。

（実施例11）共重合体の脱ハロゲン化処理3：180℃での処理

実施例8で得られた重合体〔3〕を180℃で6時間加熱脱揮（減圧度10torr以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸エステル共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体1kgに対し470mgであった。数平均分子量は17600、分子量分布は1.15であった。

（実施例12）1,7-オクタジエンによる γ -ブromoエステル構造への変換2

- 2

実施例 8 と同様の操作（アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-メトキシエチルの重合、1, 7-オクタジエンとの反応、重合触媒の除去）を行い、目的とする重合体（重合体 [4]）を得た。

（重合体の物性値）

重合体 [4] の数平均分子量は 17400、分子量分布は 1.16 であった。重合体 [4] 中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 3100 mg であった。重合体 1 分子あたりに導入されたエチレン性不飽和基の数は 1.8 個であった。

（実施例 13）共重合体の脱ハロゲン化処理 4 : 200℃での処理

実施例 12 で得られた重合体 [4] を 200℃で 3 時間加熱脱揮（減圧度 10 torr 以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸エステル共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 190 mg であった。数平均分子量は 17700、分子量分布は 1.19 であった。

（実施例 14）180℃、密閉下での脱ハロゲン化処理

実施例 1 で得られた重合体 [1] を 180℃で 12 時間加熱（密閉系）した。重合体を 120℃で 2 時間加熱脱揮し、遊離した臭素化合物を留去することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 820 mg であった。

（実施例 15）180℃、減圧度 100 Torr での脱ハロゲン化処理

実施例 12 で得られた重合体 [4] を 180℃で 12 時間加熱脱揮（減圧度 100 Torr）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有共重合体を得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 540 mg であった。

(実施例 16) pH調整剤(吸着剤)存在下での脱ハロゲン化処理

実施例 5 で得られた重合体 [2] (100 部)、吸着剤 13 部 (キョーワード 500SH 3 部/キョーワード 700SL 10 部: 共に協和化学(株)製)を混合し、空気雰囲気下 150℃ で 5 時間加熱した。重合体をトルエンで希釈し、固形分を除去した後、濃縮することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸 n-ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体 1 kg に対し 800 mg であった。

(実施例 17) 重合体への加水分解性シリル基の導入 1 (235℃ 処理品)

実施例 7 で得られた重合体、ジメトキシメチルシラン (エチレン性不飽和基に対して 3 モル当量)、オルトギ酸メチル (エチレン性不飽和基に対して 3 モル当量)、白金触媒 [ビス (1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン) 白金錯体触媒のキシレン溶液: 以下白金触媒という] (白金として重合体 1 kg に対して 10 mg) を混合し、窒素雰囲気下、80℃ で 1 時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は 26600、分子量分布は 1.41 であった。

【0102】

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、粘度変化率は 10% であり、良好な貯蔵安定性を示した。

(実施例 18) ビニル系重合体への加水分解性シリル基の導入 2 (180℃ 処理品)

(脱ハロゲン化処理)

実施例 5 で得られた重合体 [2] を 180℃ で 12 時間加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有重合体を得た。

(重合体の精製)

上記重合体 100 部、吸着剤 6 部 (キョーワード 500SH 3 部/キョーワー

ド700SL 3部：共に協和化学（株）製）、キシレン100部を混合し、空
気雰囲気下、130℃で5時間加熱攪拌した。トルエンで希釈し、固形分を除去
した後、溶液を濃縮して重合体を得た。

（ヒドロシリル化）

上記重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3モル当量
）、オルトギ酸メチル（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、白金触媒（
白金として重合体1kgに対して10mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃で
3時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物
を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は27
000、分子量分布は1.40であった。重合体1分子あたりに導入されたシリ
ル基の数は1.8個であった。

【0103】

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7日間での粘
度変化率は10%であり、良好な貯蔵安定性を示した。

（比較例1）

（脱ハロゲン化処理：酢酸Kによる置換反応）

実施例5で得られた重合体〔2〕（100部）、酢酸カリウム（1.7部）、
N,N-ジメチル酢酸アミド（100部）を仕込み、窒素気流下100℃で8時
間加熱攪拌した。減圧留去によりN,N-ジメチル酢酸アミドを除去し、混合物
を得た。重合体中に残存するBr基はBr量として重合体1kgに対して100
mg以下であった。

（重合体精製）

上記混合物、吸着剤10部（重合体100部に対してキョーワード500SH
5部、キョーワード700SL 5部：共に協和化学（株）製）を混合し、酸素
・窒素混合ガス雰囲気下、150℃で5時間加熱攪拌した。不溶な固体分（KB
rおよび余剰な酢酸カリウム）を除去し、濃縮して重合体を得た。

（ヒドロシリル化）

精製された重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3

モル当量)、オルトギ酸メチル(エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、白金触媒(白金として重合体1kgに対して30mg)を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は28600、分子量分布は1.45であった。

【0104】

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、3日間80℃加熱保管によりゲル化した。非常に貯蔵安定性の悪い重合体であった。

(比較例2)

(重合体再精製)

比較例1で精製された重合体(100部)、吸着剤30部(キョーワード500SH 20部、キョーワード700SL 10部:共に協和化学(株)製)を混合し、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、150℃で5時間加熱攪拌した。不溶な固体分(KBrおよび余剰な酢酸カリウム)を除去し、濃縮して重合体を得た。

(ヒドロシリル化)

再精製された重合体、ジメトキシメチルシラン(エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、オルトギ酸メチル(エチレン性不飽和基に対して3モル当量)、白金触媒(白金として重合体1kgに対して30mg)を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。

【0105】

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7日間における粘度変化率は11%であった。貯蔵安定性を改善するためには大量の吸着剤での精製が必要であった。

(実施例19) ビニル系重合体への加水分解性シリル基の導入3(共重合180℃)

(脱ハロゲン化処理)

実施例 12 で得られた重合体 [4] を 180℃ で 12 時間加熱脱揮（減圧度 20 torr 以下）した。脱ハロゲン化処理後の重合体に残存する臭素量は重合体 1 kg に対して 390 mg であった。

（重合体精製）

重合体（100 部）をトルエン（100 部）に溶解させ、吸着剤 6 部（キョーワード 500 SH 3 部／キョーワード 700 SL 3 部：共に協和化学（株）製）、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010；チバスペシャリティケミカルズ 0.1 部）を加えて、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、130℃ で 5 時間加熱攪拌した。不溶分を除去後、溶液を濃縮することによりエチレン性不飽和基含有重合体を得た。

（ヒドロシリル化）

上記の精製された重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して 3 モル当量）、オルトギ酸メチル（エチレン性不飽和基に対して 3 モル当量）、白金触媒（白金として重合体 1 kg に対して 30 mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃ で 1 時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は 18600、分子量分布は 1.22 であった。重合体 1 分子当たり導入されたシリル基の数は 1.7 個であった。

【0106】

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7 日間における粘度変化率は 18% であって良好な貯蔵安定性を示した。

（実施例 20）ビニル系重合体への加水分解性シリル基の導入 4（共重合 180℃）

（重合体精製）

実施例 15 で脱ハロゲン化されたエチレン性不飽和基含有共重合体（100 部）にヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010；チバスペシャリティケミカルズ 0.1 部）、吸着剤 6 部（キョーワード 500 SH 3 部／キョーワード 700 SL 3 部：共に協和化学（株）製）を加えて、空気雰囲気下

、130℃で5時間加熱攪拌した。トルエンで希釈し、不溶分を除去後、溶液を濃縮することによりエチレン性不飽和基含有重合体を得た。

(ヒドロシリル化)

上記の精製された重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、オルトギ酸メチル（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、白金触媒（白金として重合体1kgに対して30mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃で1時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は19000、分子量分布は1.23であった。

(実施例21)

(エチレン性不飽和基含有重合体合成：重合、ハロゲン変換、脱ハロゲン化反応)

実施例1と同様の操作（アクリル酸n-ブチルの重合、1,7-オクタジエンとの反応）を行い、反応混合物を得た。反応混合物を加熱脱揮した。重合体100部に対して100部のメチルシクロヘキサンで希釈し、重合体100部に対して吸着剤4部（キョーワード500SH 2部／キョーワード700SL 2部：共に協和化学（株）製）を加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、150℃で加熱攪拌した。不溶分を除去し、溶液を濃縮後、180℃で12時間加熱脱揮（減圧度20Torr以下）することによりエチレン性不飽和基含有重合体を得た。

(重合体精製)

エチレン性不飽和基含有重合体（100部）にヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox1010；チバスペシャリティケミカルズ0.05部）、吸着剤6部（キョーワード500SH 3部／キョーワード700SL 3部：共に協和化学（株）製）を加えて、酸素・窒素混合ガス雰囲気下、130℃で5時間加熱攪拌した。不溶分を除去後、溶液を濃縮して重合体を得た。

(ヒドロシリル化)

精製された重合体、ジメトキシメチルシラン（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、オルトギ酸メチル（エチレン性不飽和基に対して3モル当量）、白

金触媒（白金として重合体 1 kg に対して 30 mg）を混合し、窒素雰囲気下、80℃で 1 時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して目的とするメトキシシリル基含有重合体を得た。数平均分子量は 25600、分子量分布は 1.35 であった。

【0107】

メトキシシリル基含有重合体の貯蔵安定性試験の結果、80℃、7 日間での粘度変化率は 7% であって良好な貯蔵安定性を示した。

（実施例 22）硬化性組成物 1

実施例 7 で脱ハロゲン化処理された重合体 100 部、鎖状シロキサン（分子中に平均 5 個のヒドロシリル基と平均 5 個の置換基 $[-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5]$ を含有し、Si-H 基量は 3.70 mmol/g である）3.3 部を混合した。この混合物に対し、白金触媒（白金としてエチレン性不飽和基に対して $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モル当量）を加え、均一混合し、130℃に加熱すると、速やかに硬化して、ゴム状の硬化物が得られた。

（実施例 23）硬化性組成物 1-2

実施例 18 で精製された重合体 100 部、鎖状シロキサン（分子中に平均 5 個のヒドロシリル基と平均 5 個の置換基 $[-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5]$ を含有し、Si-H 基量は 3.70 mmol/g である）3.3 部を混合した。この混合物に対し、白金触媒（白金としてエチレン性不飽和基に対して $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モル当量）を加え、均一混合し、130℃に加熱すると、速やかに硬化して、ゴム状の硬化物が得られた。

（実施例 24）硬化性組成物 2

実施例 17 で得られたメトキシシリル基含有重合体 100 部、炭酸カルシウム（白艶華 CCR：白石工業製）150 部と DOP（ジオクチルフタレート：協和醗酵製）50 部を混合し、更に 3 本ペイントロールを用いて充分混合した後、4 価 Sn 触媒（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）を用いて、室内で 2 日、その

後50℃で3日硬化養生させ、シート状の硬化物を得た。硬化物の引張物性（島津製オートグラフ使用、測定温度：23℃、引張速度：200mm/sec、2（1/3）号形ダンベル試験片）を評価した。破断強度は0.92MPa、破断伸びは450%であった。

（実施例25）硬化性組成物2-2

実施例21で得られたメトキシシリル基含有重合体100部、炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石工業製）150部とDOP（ジオクチルフタレート：協和醗酵製）50部を混合し、更に3本ペイントロールを用いて充分混合した後、4価Sn触媒（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）を用いて、室内で2日、その後50℃で3日硬化養生させ、シート状の硬化物を得た。硬化物の引張物性（島津製オートグラフ使用、測定温度：23℃、引張速度：200mm/sec、2（1/3）号形ダンベル試験片）を評価した。破断強度は0.96MPa、破断伸びは420%であった。

（実施例26）硬化性組成物2-3

実施例19で得られたメトキシシリル基含有重合体100部、炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石工業製）150部とDOP（ジオクチルフタレート：協和醗酵製）50部を混合し、更に3本ペイントロールを用いて充分混合した後、4価Sn触媒（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）を用いて、室内で2日、その後50℃で3日硬化養生させ、シート状の硬化物を得た。硬化物の引張物性（島津製オートグラフ使用、測定温度：23℃、引張速度：200mm/sec、2（1/3）号形ダンベル試験片）を評価した。破断強度は0.96MPa、破断伸びは256%であった。

【0108】

【発明の効果】

本発明によれば、原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体のハロゲンを容易に処理することができる。これにより、重合体自身、あるいは、該重合体を含有する硬化性組成物の貯蔵安定性を改善したり、反

応装置や該重合体と接触する各種材料の腐食を防止することができる。特に、架橋性シリル基を有する重合体の貯蔵安定性が大きく改善できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲンを有するビニル系重合体のハロゲンを除去する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 原子移動ラジカル重合を利用して製造されるハロゲン含有ビニル系重合体は、ビニル系重合体を特定の方法で処理することにより脱ハロゲン化される。

(1) ハロゲン含有ビニル系重合体を120℃以上250℃以下の温度範囲で加熱する加熱処理方法。

(2) ハロゲン含有ビニル系重合体のハロゲンを、分子内環化反応を利用して脱ハロゲン化する方法。

等が例示される。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.